

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

De todos los métodos de producción de biodiésel, la transesterificación básica es el más extendido[1]. Este método, aunque técnicamente sencillo, da como resultado un subproducto de escaso valor actualmente, la glicerina.

Debido a que su producción mundial se ha incrementado considerablemente en los últimos años, el aprovechamiento de la glicerina obtenida como subproducto de la producción de biodiésel es un tema de gran importancia. Como solución al problema que presenta la acumulación de glicerina contaminada por otras sustancias propias del proceso productivo de biodiesel se han planteado diversas alternativas entre las que destaca su uso para la producción de hidrógeno[2-3].

Actualmente son muchos los autores que buscan una vía alternativa para la producción de biodiésel, bien mediante el uso de nuevos catalizadores[4], procesos supercríticos[5-6] o mediante nuevas rutas de síntesis que permitan obtener otros subproductos de mayor valor[7-9]. En este contexto, Saka y cols.[10-11] proponen el uso de acetato de metilo en sustitución del metanol, alcohol típicamente usado en la transesterificación, para la reacción directa con aceite en condiciones supercríticas. El resultado de esta reacción es la obtención de biodiésel y triacetato de glicerina (TAG), un subproducto de alto valor añadido por sus grandes aplicaciones en la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética.

Químicamente hablando, la glicerina es una sustancia valiosa capaz de ser precursora de multitud de compuestos químicos de uso industrial. La vía de revalorización que se plantea en este proyecto es su uso como reactivo para dar lugar a acetatos de glicerina. Estos productos son mucho más valiosos que la glicerina e incluso, según la bibliografía consultada, pueden ser usados como aditivos para mejorar algunas propiedades del biodiésel.

De este modo se plantean dos objetivos que tienen en común el punto de partida, la glicerina, y la sustancia química relevante, los acetatos de glicerina.

Por una parte el uso de estos acetatos como aditivos es una opción considerada por algunos autores y en el presente proyecto se realiza una evaluación de la capacidad de estas sustancias para mejorar las propiedades del biodiésel.

Por otra parte la síntesis de acetatos de glicerina, particularmente de TAG en condiciones básicas y utilizando glicerina obtenida directamente del proceso de

producción resulta en sí mismo un camino muy interesante. No solo por la posibilidad de obtener un producto más valioso, sino porque además un proceso de estas características integrado en el proceso productivo de biodiésel permitiría recuperar una parte de metanol (subproducto de la reacción de glicerina con acetato de metilo) y de esta forma cerrar el balance de materia de forma positiva.

Los objetivos que se plantean en el presente proyecto son los siguientes:

✓ Utilización de la glicerina

Se plantea la obtención de acetatos de glicerina (TAG, DAG, MAG) a partir de glicerina pura mediante reacción con acetato de metilo en presencia de un catalizador básico.

Se ha realizado un estudio preliminar de la reacción tomando como variables: el tiempo, la temperatura y la relación molar acetato de metilo:glicerina. El objetivo de este estudio ha sido determinar la reproducibilidad de la reacción así como la influencia de dichas variables sobre la conversión resultante de glicerina.

Asimismo se ha comprobado la posibilidad de obtener acetatos de glicerina a partir de glicerina producida por transesterificación básica como subproducto de la producción de biodiésel.

✓ Puesta a punto de un método analítico para la determinación cuantitativa de glicerina y acetatos de glicerina en mezclas.

Una parte importante del trabajo realizado es la determinación de la composición de los productos, y la cuantificación de la glicerina y acetatos de glicerina, obtenidos tras la. Para ello, ha sido necesaria la puesta en marcha de un método analítico.

✓ Estudio del uso de derivados de la glicerina como aditivos del biodiésel en la mejora de las propiedades frías.

La patente de Delgado y col.[12] es una buena prueba del interés que suscita la revalorización de la glicerina como subproducto, en concreto esta patente afirma que la triacetina tiene efectos positivos en las propiedades frías del biodiésel. Según la misma, los acetatos de glicerina en concentraciones de 0,5-1% (en peso) en las mezclas son normalmente suficientes para mejorar las propiedades en frío.

Por ello, se ha realizado un estudio del efecto de la mezcla obtenida de la reacción de glicerina con acetato de metilo sobre dichas propiedades en determinados tipos de biodiésel. Igualmente se pretende determinar la posible mejora de triacetina y diacetina comercial en las mismas muestras de biodiésel.

2 ANTECEDENTES

2.1 Biocombustibles y biocarburantes

Los biocombustibles son una fuente de energía renovable ya que se producen a partir de la biomasa y se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiésel) o gaseosa (biogás, hidrógeno,...).

Dentro de los biocombustibles, se encuentran los biocarburantes, que se definen como[13]: “aquellas sustancias líquidas que han sido generadas a partir de productos orgánicos naturales no fósiles de origen vegetal o animal, que pueden ser utilizadas principalmente en motores de combustión interna (motores diesel y motores de encendido por chispa), pero también en calderas de calefacción”.

Recientes desarrollos sobre el uso de los biocarburantes indican que se está evolucionando hacia un mercado a escala mundial, emergiendo desde la utilización aislada en países como Brasil, Estados Unidos o China, al igual que en la Unión Europea. Las principales barreras a dicho desarrollo siguen siendo los elevados costes de producción[14].

El consumo de biocarburantes en la Unión Europea ha crecido un 18,7% entre 2008 y 2009, según los estudios realizados por EurObserv'ER. Este crecimiento es menos que en los últimos años debido a la disminución notable de consumo en Alemania, la cual contribuía fuertemente en el consumo global. A pesar de que el aumento del consumo no alcance las cifras de años anteriores, se han consumido 10189 kilotoneladas equivalentes de petróleo [ktep] durante 2008 en la Unión Europea frente a 7821 [ktep] que se consumieron en 2007. En la figura 2.1 se puede observar la tendencia que tiene la evolución del consumo de biocarburantes en la Unión Europea[15].

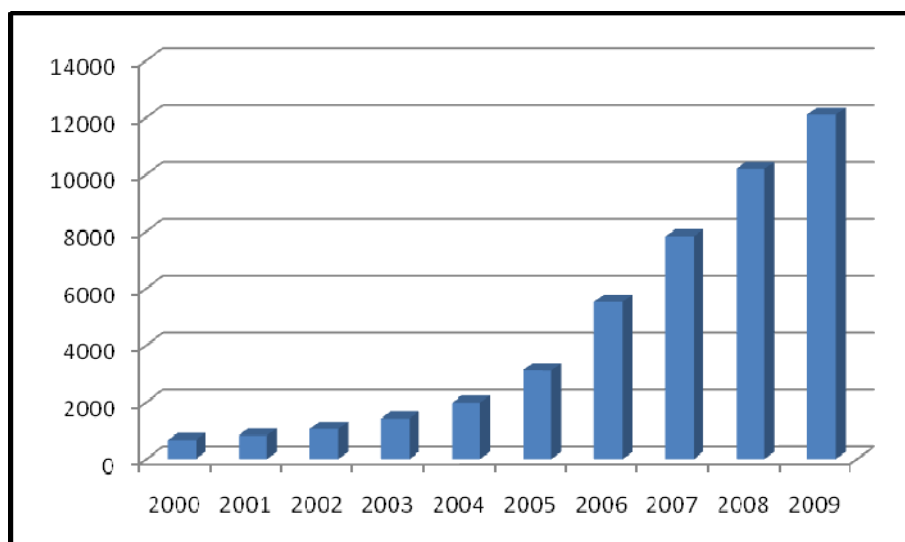


Figura 2.1 Evolución del consumo de biocombustibles destinados al transporte en la Unión Europea en [ktep] (los datos de 2009 son estimaciones según EurObserv'ER)

Después de observar la evolución del consumo de biocarburantes, otro punto a tener en cuenta es la distribución de este consumo en los combustibles desarrollados a escala industrial. La figura 2.2 muestra dicha distribución de biocarburantes en la Unión Europea en 2009, en la que se puede observar que sigue existiendo una clara ventaja del consumo de biodiésel, que representa el 79,5% del total, frente al 19,3% de bioetanol, el 0,9% de aceite vegetal y el 0,3% de biogás[15].

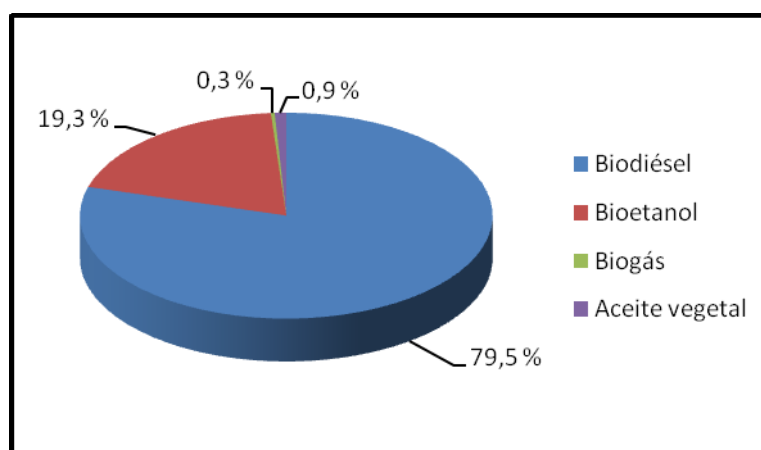


Figura 2.2 Distribución del consumo europeo de biocarburantes destinados al transporte en 2009 (datos estimados según EurObserv'ER)

En la tabla A-I.1 se muestra el consumo de cada país de la Unión Europea de biocarburantes destinados al transporte en 2008. España ha consumido el 6,02% del consumo total, alcanzando de esta manera la quinta posición. Lidera dicho consumo de biocarburantes Alemania, superando el 30% del consumo total.

2.2 BIODIÉSEL

2.2.1 Definición e importancia

Según la “ASTM” (American Society for Testing and Materials Standard, Sociedad Americana de Normativa de Control de Calidad), el biodiésel se define como los “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión”[16].

Para que un combustible nuevo se convierta en un combustible alternativo debe ser técnicamente viable, económicamente competitivo, medioambientalmente aceptable y de fácil disponibilidad[17]. Uno de los factores que han logrado un resurgimiento en el fomento de los combustibles derivados de los aceite es principalmente, el conocimiento del proceso de transesterificación, a mediados del S.XIX gracias a los científicos E. Duffy y J.Patrick, y mediante el cual se consigue disminuir la viscosidad de los aceites. A este descubrimiento se le suma la política de subvenciones que favorece el uso de combustibles biológicos y el aumento del precio del petróleo. El conjunto de estos factores han hecho posible la producción a escala industrial de biodiésel.

Por todos estos motivos la producción anual de biodiésel en España al final de 2009 ascendió a 859.000 toneladas frente a las 207.000 toneladas producidas en 2008, según los informes estadísticos de *European Biodiesel Board* (EBB)[18]. Con esto España se ha situado como el tercer país de mayor producción de biodiésel de la Unión Europea, representando su producción el 9,50% de la producción total frente al 2,67% que representaba en 2008.

En la figura 2.3 se muestra la producción de biodiésel en la Unión Europea en los últimos años, destacando los países con mayores índices de producción.

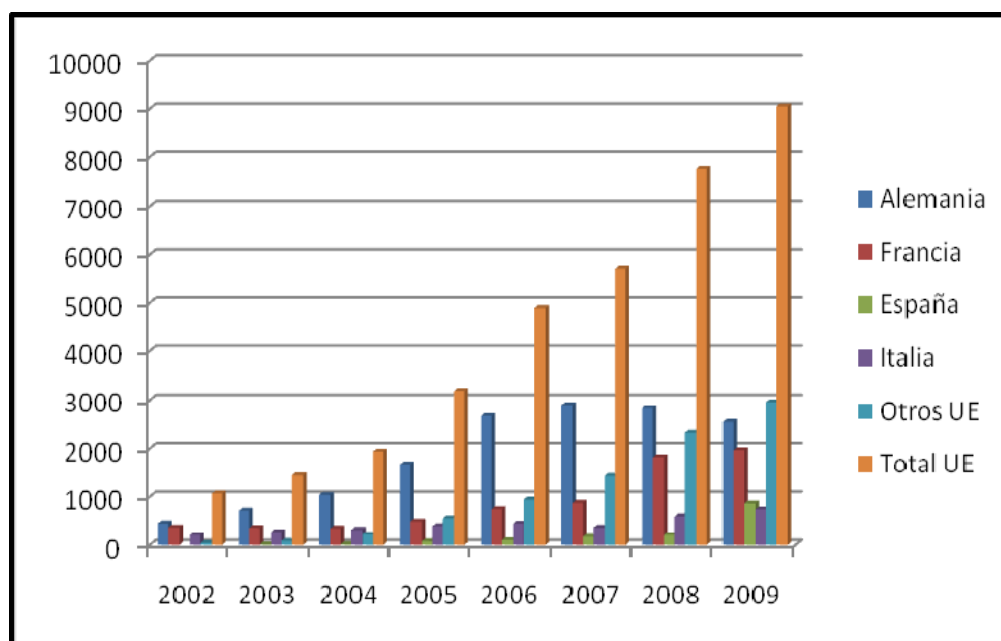


Figura 2.3 Distribución de la producción de biodiesel en la Unión Europea en los últimos años (datos según EBB en ['000 toneladas])

2.2.2 Propiedades del biodiésel. Ventajas e inconvenientes

La utilización del biodiésel como combustible de automoción es posible debido a que las características de los ésteres metílicos son más parecidas a las del diésel que las del aceite vegetal sin modificar[19], como se muestra en la tabla A-I.2 (anexo 1). En Europa, todas las especificaciones que los ésteres metílicos de los ácidos grasos tienen que cumplir para poder ser comercializado, y poder emplearse como combustible puro (B100) en motores diésel, están establecidas en la norma europea EN 14214. En Estados Unidos la norma que han de cumplir las especificaciones del biodiésel es la ASTM 6751[20-21]. Dichas especificaciones para ambas normas están recogidas en la tabla A-I.3 (anexo I).

Dentro de todas las propiedades fijadas por la norma, las propiedades frías del biodiésel son unas de las más relevantes. Estas propiedades son las que determinan el comportamiento en frío del combustible y son importantes sobre todo en países en los que se alcanzan bajas temperaturas. Dichas propiedades están relacionadas con el punto de congelación del mismo. En el anexo I se definen según la norma correspondiente dichas propiedades, que son el punto de enturbiamiento (*Cloud Point, CP*), el punto de congelación (*Pour Point, PP*) y el punto de obstrucción de filtros en frío (*POFF*).

Aunque las dos primeras propiedades (CP y PP) no están presentes en las especificaciones definidas en la norma europea, se está estudiando su inclusión en ésta. Además, el punto de enturbiamiento sí está incluido en la norma americana como una de las especificaciones establecidas necesarias para su uso como combustible.

Estas propiedades tienen una gran importancia ya que, aún en ausencia de especificaciones en la normativa, los productores están obligados a medir el CP y el PP. El hecho de que dichas propiedades limiten el uso de este combustible en zonas de bajas temperaturas provoca una gran importancia en el desarrollo de nuevos aditivos que mejoren estas propiedades. Este es un punto que resulta muy interesante de cara al mercado en ciertos países, como pueden ser Alemania, Suecia o Finlandia, entre otros.

Finalmente, la tabla 2.1 muestra las ventajas e inconvenientes de este biocombustible alternativo en comparación con el diésel convencional, derivado del petróleo.

Tabla 2.1 Ventajas e inconvenientes del uso de biodiesel frente al diesel convencional

Ventajas	Inconvenientes
Renovable	Punto de congelación alto
Biodegradable (93,3% en 21 días)	Se generan subproductos que deben ser gestionados
No tóxico	Costes de producción elevados en comparación con diésel de petróleo
Reducción de emisiones de gases (CO, CO ₂ , SO _x , HC, partículas)	Poder calorífico inferior que diesel de petróleo
Proporciona mayor autosuficiencia energética en países agroproductores, reduciendo importación de combustibles fósiles	En determinadas zonas, puede desplazar la producción de tierras destinadas a producir alimentos para consumo humano
Mayor poder lubricante (alarga vida del motor y reduce ruido)	Uso de fertilizantes y productos químicos en campo, aumenta contaminación. NO _x
Almacenamiento muy seguro, por su elevada temperatura de inflamación y combustión	Utilización como B100, puede ocasionar problemas en juntas y conductos fabricados en caucho o poliuretano, debido a sus propiedades como disolvente
Posible aplicación directa en motores diésel sin modificación de éstos	Escasa estabilidad oxidativa. Dificultad de almacenaje
Solución a tierras paradas, creando empleo rural	
Mayor poder disolvente (no obstruye conductos del motor)	
Mayor eficiencia que diésel (7 veces mayor, debido a capacidad de autoencendido)	

Actualmente las políticas medioambientales fomentan el uso de los biocarburantes frente a los combustibles derivados del petróleo. Dicho marco ambiental se detalla en el anexo II; asimismo se muestra el contexto productivo y legislativo español en lo que respecta al biodiésel.

2.2.3 La glicerina como subproducto

En 2009 la Directiva Europea recomendó que se incluyeran en los combustibles de automoción un 5,75% de biocombustibles, frente al 2% anterior. A esta medida se unió el aumento de subvenciones para fomentar el uso de los mismos. Por esta razón, se ha producido un aumento considerable en la producción de biodiésel en España. Además, actualmente el Gobierno ha decidido incrementar a un 7%, de biocombustibles como medida para disminuir el consumo de productos petrolíferos. En este escenario se prevé una caída continuada de los precios de la glicerina[22].

Por este motivo, tanto los investigadores, como los productores de biodiesel, se enfrentan al reto de conseguir dar salida en el mercado a la elevada producción de glicerina que se obtiene. Por ello, se deben encontrar nuevos usos al producto final, o bien encontrar nuevas aplicaciones en las que la glicerina sea la materia prima para la obtención de productos de mayor valor añadido.

La gran versatilidad de la glicerina como materia prima está atrayendo un gran interés, que se está demostrando con la cantidad de estudios sobre ella y sus alternativas de revalorización. Se tienen diversas vías de estudios para obtener nuevas aplicaciones de uso, productos de mayor valor añadido y/o transformar dicha glicerina en componentes con características adecuadas para su incorporación al diésel.

Algunas de las alternativas más relevantes en cuanto a la revalorización de la glicerina se citan a continuación, detallándose en el Anexo I:

- ✓ Producción de hidrógeno mediante reformado catalítico de vapor de glicerina llevada a cabo por Zhang, B. y col.[2]
- ✓ Obtención de gas de síntesis[3] para el transporte de combustible adicional
- ✓ Producción de metanol reutilizable en plantas de biodiésel mediante el tratamiento de glicerina cruda en agua supercrítica [23]
- ✓ Uso de aditivos derivados de la glicerina para mejorar propiedades del biodiésel [7-9]

3 PROCESO PRODUCTIVO DE BIODIÉSEL

3.1 Materias primas

Las materias primas que se emplean en la obtención de biodiésel son, mayoritariamente, aceites extraídos de plantas oleaginosas, aceites usados de uso doméstico y grasas animales. Además se está investigando acerca del uso de otras fuentes de triglicéridos, como pueden ser algunas clases de algas[24-25], u oleínas procedentes del refinado de los aceites vegetales comestibles. Algunos de estos estudios se detallan en el anexo III.

El tipo de aceite que se emplea mayoritariamente en cada país normalmente está determinado por el tipo de cultivos que se desarrollan en cada zona según el clima. Por esta razón, en los países con un clima mediterráneo, como España, la materia prima más utilizada es el girasol; y en los países nórdicos y Europa central predomina el aceite de colza. Las principales materias primas se pueden ver clasificadas en la tabla A-III.1 perteneciente al anexo III.

Para que se tenga un alto rendimiento a biodiésel, la materia prima debe poseer unas características determinadas: bajo contenido en ácidos grasos (% FFA), en agua y en otros componentes que pueden resultar contaminantes, como el contenido en gomas. Dependiendo de dichas características, se realizan distintos tratamientos previos (esterificación, neutralización, secado, desgomado) con el fin de adecuar la materia prima. Una descripción detallada se puede encontrar en el artículo de S.P. Singh[1].

3.2 Definición química y obtención de biodiésel

Los aceites vegetales y las grasas animales que se emplean como materias primas están formados por una mezcla de distintos triglicéridos, cuya estructura se observa en la figura 3.1, y en menor proporción también existen mono- y diglicéridos.

Los principales triésteres son los grupos correspondientes al ácido palmítico (16:0), esteárico (18:0), palmitoléico (16:1), oléico (18:1), linoleico (18:2) y linolénico (18:3). A la hora de evaluar las propiedades físicas son estos triésteres los de mayor relevancia. El modo oficial de denominar los ácidos grasos consiste en el número de átomos de carbono seguido por dos puntos y el número de dobles enlaces (número de insaturaciones). La norma UNE-14214 solo hace

referencia a los ácidos grasos desde 14:0 hasta 24:0, aportando la mayor contribución a la composición los anteriormente citados.

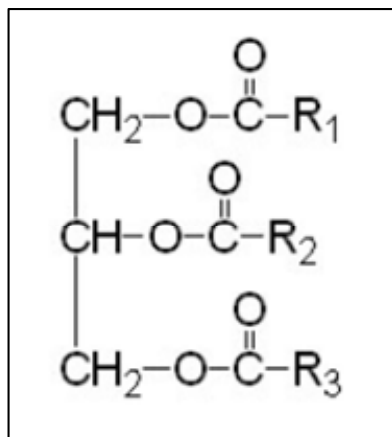


Figura 3.1 Estructura general de un triglicérido (donde R_i corresponde a los distintos grupos de triésteres que están presentes en la molécula)

Cada tipo de aceite tiene una combinación y distribución distinta de triglicéridos. En la tabla 3.1 se muestra la distribución de los triglicéridos mayoritarios en los aceites más empleados[26].

Tabla 3.1 Composición de aceites comúnmente empleados para la producción de biodiésel (% en peso)

Triglicérido	Girasol	Colza	Palma	Oliva	Soja
Trioleína	21,7	61,5	39,9	65 - 85	19 - 25
Tripalmitina	6,7	5,3	43,79	7 - 15	11 - 13
Trilinoleína	66,3	21,5	9,59	4 - 13,5	50 - 55
Triestearina	4,6	1,6	4,42	1 - 3	3,5 - 4,5

3.2.1 Reacciones de síntesis

La reacción que se lleva a cabo para el proceso de producción de biodiésel es la transesterificación[19]. Por otra parte, la esterificación de ácidos grasos permite obtener también ésteres y suele usarse como etapa previa a la transesterificación. En el anexo III se describen detalladamente las dos reacciones y aquellas variables que les afectan.

▪ Reacción de transesterificación

La transesterificación consiste en la reacción de una molécula de triglicérido con tres moléculas de alcohol, para dar lugar a una molécula de glicerina y tres moléculas del éster correspondiente al ácido graso (figura 3.2).

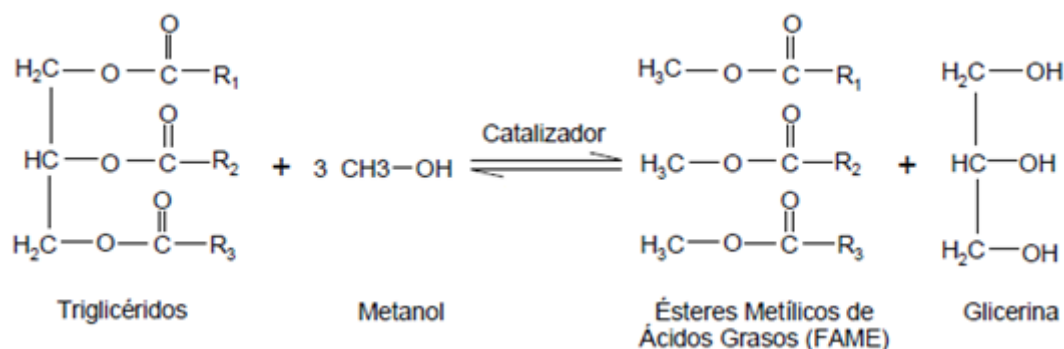


Figura 3.2 Reacción global de transesterificación

La reacción, que se lleva a cabo en varias etapas, se produce en presencia de un catalizador, que según sea ácido o básico da lugar a dos tipos de reacciones diferentes, con diferentes mecanismos de reacción[27]. En ambos casos se utiliza exceso del alcohol, siendo las principales variables que afectan a la reacción las siguientes:

- ✓ Naturaleza y concentración del catalizador
- ✓ Relación molar alcohol:aceite
- ✓ Temperatura y presión
- ✓ Tiempo de reacción
- ✓ Contenido en ácidos grasos libres (%FFA)[28].

Las etapas de reacción de la misma se muestran en la figura A-III.1 (anexo III). En él también se describe los tipos de catalizadores y alcoholes empleados, así como la influencia de dichas variables en la reacción de transesterificación.

▪ Reacción de esterificación

Cuando los aceites contienen un alto contenido en ácidos grasos libres, se realiza un proceso previo para acondicionar dicho aceite a la reacción de transesterificación. En la figura A-III.2 (anexo III) se observa la reacción de esterificación y se detallan las condiciones en las que se realiza la misma.

3.3 Obtención y alternativas de revalorización

Para la producción de biodiésel a escala industrial existen procesos alternativos como los que trabajan en condiciones supercríticas[29-30] o los que emplean como materia prima algunos tipos de algas[24-25]. A pesar de que en la mayoría de los procesos se obtiene glicerina como subproducto, existen estudios

innovadores en los cuales el aceite reacciona con acetato de metilo de forma que se obtiene biodiésel y triacetina[11, 31].

No obstante, en el proceso comúnmente empleado en una planta de producción, se emplea metanol e hidróxido de potasio como catalizador para transesterificar los distintos aceites bajo condiciones suaves de temperatura, próximas al punto de ebullición del alcohol[32].

En dichas condiciones se obtienen dos fases que contienen el biodiésel y la glicerina respectivamente. El proceso de separación y acondicionamiento de las mismas para su posterior venta en el mercado se describe en el anexo III.

En lo que respecta a las industrias productoras de biodiésel y a la gran demanda hacia las fuentes renovables la glicerina ha demostrado tener un enorme potencial para transformarse en otros productos[33], tal y como se refleja en la figura 3.3.

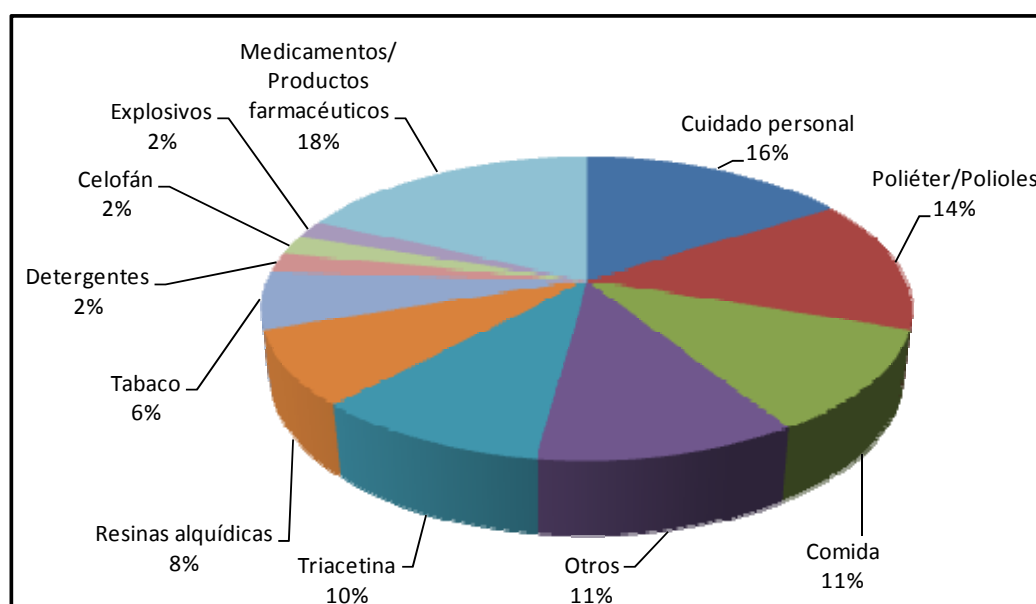


Figura 3.3 Mercado de la glicerina a nivel industrial (en volumen[34])

Teniendo en cuenta que por cada tonelada de biodiésel se produce alrededor de 110 kg de glicerina en bruto o unos 100 kg de glicerina pura, se tiene que en estos últimos años se han generado alrededor de 1,2 millones de toneladas anuales de glicerina adicional en el mercado europeo. Por este motivo, durante el periodo de 2004 a 2006 el precio de dicha glicerina, que se encontraba en el rango de 1000 a 1300 [€/t], disminuyó a 500 a 700 [€/t][35]. Además de la glicerina de alta calidad, hay una gran cantidad de glicerina impura en el mercado disponible a precios muy bajos. Este efecto ha repercutido a nivel mundial. En la figura A-III.4 (anexo IV) se

muestra la tendencia en EE.UU. de la caída de los precios de glicerina y biodiésel en los últimos años. No obstante, el mercado de la glicerina es bastante volátil, por lo que su precio sufre fluctuaciones a menudo.

La gran diversidad de la glicerina suscita un gran interés en las posibles alternativas de revalorización. Las rutas de estudio más relevantes se detallan en el anexo III. Actualmente las vías de estudio tienen como objetivo:

- ✓ Producir hidrógeno o gas de síntesis
- ✓ Transformación en componentes adecuados para su uso como aditivo tanto en el diésel de petróleo, como en el biodiésel
- ✓ Productos de mayor valor añadido

Uno de los obstáculos de cara a la expansión y aceptación comercial del biodiésel es el problema de las propiedades a baja temperatura, el alto punto de ebullición y la baja estabilidad de oxidación[8]. El hecho de que sus propiedades frías no sean óptimas para el uso de este biocombustible a bajas temperaturas inhabilita su uso en determinadas zonas climáticas.

En este contexto, García y col[36] afirman que uno de los acetatos, concretamente la triacetina, es capaz de mejorar las propiedades frías cumpliendo tanto la normativa europea como la americana (EN14214 y ASTM D6751, respectivamente). Asimismo, existe una patente[12] que sostiene el uso de triacetina, entre otros, como aditivo para conseguir dicha mejora.

En el presente proyecto, se ha llevado a cabo un estudio preliminar para la obtención de dichos acetatos a partir de glicerina pura en condiciones suaves de reacción. Las condiciones de reacción en los estudios publicados son muy diferentes a las estudiadas en este proyecto (ver anexo III). Por otra parte, debido a la información acerca de las posibles mejoras en las propiedades frías, se ha comenzado un estudio con el objetivo de comprobar dicho efecto empleando como aditivo la mezcla de glicerina y acetatos de glicerina obtenida por reacción.

4 Materiales y métodos

4.1 Materiales

La tabla 4.1 muestra las materias primas y los reactivos empleados dependiendo del estudio realizado en cada caso. En el anexo IV se especifican dichos materiales para la obtención tanto de biodiésel como de acetatos de glicerina.

Tabla 4.1 Materiales para los diferentes estudios

MATERIALES	Materia prima	Reactivos	Instalación experimental
Obtención de biodiésel	Aceites refinados (oliva, girasol,...)	Metanol Hidróxido de potasio	Ver Anexo IV (IV.1.3)
Obtención de acetatos de glicerina	Glicerina pura	Acetato de metilo Hidróxido de potasio	Ver Anexo IV (IV.1.3)
Obtención de propiedades frías	Biodiésel de oliva, girasol y colza	----	Ver Anexo IV (IV.1.3)

El presente proyecto se ha desarrollado en las instalaciones del laboratorio correspondiente al grupo de Procesos Termoquímicos, el cual pertenece al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), de la Universidad de Zaragoza. Los distintos montajes que se han empleado para llevar a cabo dicho estudio se describen detallando los diversos componentes de las mismas en el anexo IV.

4.2 Métodos

La tabla 4.2 recopila la experimentación realizada para llevar a cabo la reacción de biodiésel y de acetatos de glicerina, la medida de las distintas propiedades frías, así como el análisis cromatográfico de las mezclas obtenidas. Como se ha comentado, como parte de este proyecto se ha puesto en marcha un método analítico para la determinación y cuantificación de los componentes del biodiesel y de los productos de la reacción de la glicerina.

Tabla 4.2 Experimentación realizada para los distintos estudios

Experimentación realizada

Reacciones estudiadas	Reacción para la obtención de biodiésel Reacción para la obtención de acetatos de glicerina
Variables medidas	Determinación del <i>cloud point</i> (CP) Determinación del <i>pour point</i> (PP) Determinación del POFF
Método de análisis	Cromatógrafo de gases (FID) Calibración de mezclas de glicerina y acetatos de glicerina

A continuación se sintetiza brevemente cada método haciendo referencia a los distintos anexos donde se determinan los procedimientos detalladamente.

4.2.1 Reacciones estudiadas

▪ Reacción para la obtención de biodiésel

Los aceites empleados son aceites refinados con una acidez inferior al 0,5%, por lo que no es necesario un tratamiento previo de esterificación de los mismos[37]. La reacción de transesterificación de dichos aceites tiene lugar en condiciones típicas de reacción (relación molar aceite:metanol 6:1, $T=60^{\circ}\text{C}$, 1%(en peso) de catalizador respecto al aceite). Dichas condiciones están especificadas en el anexo IV, donde igualmente contiene el procedimiento a seguir para la obtención de biodiésel con catalizador básico y metanol.

▪ Reacción para la obtención de acetatos de glicerina

Para la reacción de glicerina se planteó realizar un estudio preliminar mediante el análisis de cada variable de forma independiente, con el fin de conocer la influencia de cada una de ellas en la reacción de glicerina. Las variables que se han tenido en cuenta para este estudio son:

- ✓ Tiempo de reacción
- ✓ Temperatura
- ✓ Relación molar acetato de metilo:glicerina

El método y las condiciones de reacción empleadas se detallan en el anexo IV.

4.2.2 Variables analizadas

El procedimiento que se ha llevado a cabo para analizar las propiedades frías cumple con la normativa específica para la determinación de cada una de ellas.

De esta forma se tienen en cuenta las especificaciones y recomendaciones de las normas que se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Normativa para la determinación de las propiedades frías

Propiedades frías	Normativa
Punto de enturbiamiento (CP)	UNE-EN 23015
Punto de congelación (PP)	UNE 51106
Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)	UNE-EN 116

▪ **Determinación del punto de enturbiamiento y congelación**

El equipo instrumental empleado para medir el punto de enturbiamiento y el punto de congelación es el mismo, aunque el método experimental difiere ligeramente en ambos. En el anexo IV se describen ambos procedimientos detalladamente.

▪ **Determinación del punto de obstrucción del filtros en frío**

La medida del punto de obstrucción de filtros en frío se ha llevado a cabo en la empresa productora de biodiesel: Biodiesel Aragón, S.A. (*Bioarag*).

4.2.3 Métodos de análisis

Para analizar las muestras obtenidas tras la reacción de glicerina se emplea un método físico de separación, la cromatografía. Con esta técnica es posible la caracterización de mezclas permitiendo así la identificación y cuantificación de sus componentes. El tipo de cromatografía que se emplea en este proyecto es la cromatografía de gases que cuenta con un gran campo de aplicación en muestras con componentes orgánicos y especies volátiles en general. Las características del cromatógrafo con un detector FID empleado se recogen el anexo IV.

Debido a que no se habían realizado previamente análisis de composiciones similares y, además, no se ha encontrado un método normalizado se tiene que poner en marcha un método adecuado y comprobar su funcionamiento. Basando dicho método en la modificación del empleado para la cuantificación de ésteres metílicos se fijan los parámetros y rampa de temperaturas que se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros y rampa de temperatura del método

	Valor óptimo	Incremento	Tª alcanzada	Tiempo permanencia
Tª inyector	250 °C		170 °C	3 min
Split ratio	35/1	3 °C/min	203 °C	0 min
Detector FID	250 °C	1,5 °C/min	214 °C	0 min
Flujo constante	1 mL/min	5 °C/min	230 °C	16 min
Tiempo total del método				40,53 min

Para realizar la identificación de los distintos componentes, previamente se realiza la determinación del tiempo de retención de cada compuesto realizando análisis cromatográficos con los compuestos comerciales. Tanto para la glicerina como para la triacetina, se procede al análisis cromatográfico de cada una de ellas siguiendo el método detallado, y de esta manera se obtiene el tiempo de retención de dichos compuestos. En el caso de la diacetina, ya que contiene monoacetina en menor proporción, al realizar el análisis cromatográfico se identifica cada una teniendo en cuenta que el área del pico de diacetina es mayor.

▪ Método de calibración para cuantificar mezclas

Cierta cantidad de glicerina y acetatos de glicerina se descompone en el inyector del cromatógrafo. Por este motivo, para poder cuantificar la presencia de las mismas en diferentes muestras se plantea realizar un método de calibración para dichos compuestos. Se comprueba mediante inyección de cantidades diluidas que su comportamiento en el inyector es reproducible, de esta manera es posible cuantificarlos con un método de calibración adecuado.

Se prepararon mezclas en distintas proporciones con glicerina pura, triacetina y diacetina comercial, que contiene monoacetina. Los datos experimentales y los resultados obtenidos tras el análisis cromatográfico se muestran en la tabla A-IV.1 (anexo IV). En el caso de la mono-y diacetina se cuantifica el área correspondiente a la contribución de los dos compuestos debido a la mezcla de ambos en la composición de la diacetina comercial.

Se representan las diferentes rectas de calibrado para cada compuesto (glicerina, triacetina y diacetina junto con monoacetina) con los datos recogidos en la tabla A-IV.1. De esta manera se determina la relación existente entre el porcentaje de cada compuesto detectado por el FID (% área de pico) y el porcentaje experimental de los mismos (% en peso) en cada muestra patrón.

La calibración de la glicerina (figura 4.1) tiene un ajuste lineal con un valor de regresión de 0,9893. Por tanto, la cuantificación de dicho compuesto vendrá determinada por la ecuación que se muestra a continuación:

$$\{Glicerina_{exp}(\%) = 4,01854 + 10,96741 * Glicerina_{FID}(\%) \Rightarrow r = 0,99893\}$$

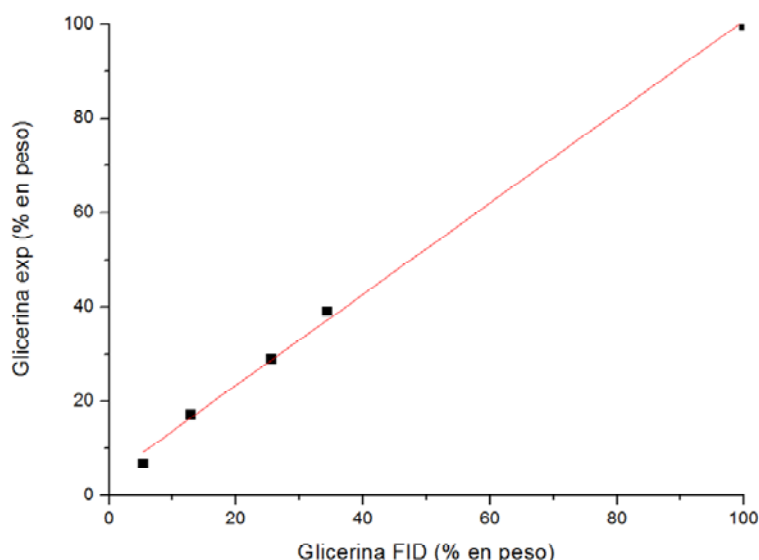


Figura 4.1 Recta de calibración de glicerina

Según los resultados de las pruebas realizadas, el área de la triacetina en el FID no supera el 3% como se puede observar en el anexo IV (figura A-IV.3). Estos valores se corresponden con porcentajes experimentales en la muestra inferiores a 0,5% (en peso). En base a esta observación, se simplifica el método de análisis considerando que la composición en dichas muestras no contiene triacetina. Por tanto, con el método analítico planteado se va a cuantificar la cantidad de glicerina y de mono- y diacetina en las muestras.

Los datos obtenidos por el FID (% áreas) en cada análisis cromatográfico se sustituyen en la ecuación de ajuste de la glicerina y, de esta manera, se cuantifica la misma. El procedimiento detallado para obtener la cantidad de glicerina sin reaccionar, es decir, conocer la conversión de la reacción se detalla en el anexo IV. Por tanto, la mono- y diacetina se determinan por diferencia ya que la suma de las áreas de la totalidad de los picos tiene que ser el 100%. No se plantea determinar dichos compuestos de la misma forma que la glicerina ya que el ajuste de los puntos obtenidos no es lineal en todo el rango (Anexo IV, figura A-IV.4) y se tendría que estudiar con más detalle para comprobar cuál es la tendencia.

4.3 Experimentos realizados

Con el fin de alcanzar los objetivos marcados en el presente proyecto, se llevan a cabo ciertos experimentos que se detallan en el anexo V. Se presentan las condiciones en las que han sido realizadas dichas pruebas, distinguiendo los distintos objetivos de cada estudio.

5 RESULTADOS

5.1 Pruebas iniciales para la obtención de acetatos de glicerina

Actualmente los conocimientos que se tienen acerca de dicha reacción son en condiciones supercríticas o en reactores a presión superior a la presión atmosférica. Por ello, en el presente proyecto se plantea llevar a cabo la reacción con glicerina con acetato de metilo en condiciones suaves. Al tener escasas referencias en cuanto a la evolución de la reacción y sus componentes, se realizaron una serie de pruebas iniciales que están recogidas en el anexo V (tabla A-V.1).

Con los resultados obtenidos de dichas pruebas se derivan las condiciones estándar a partir de las cuales se continúa con el estudio preliminar de la reacción.

Las observaciones realizadas en las pruebas iniciales se encuentran en el anexo V. Cabe destacar la reacción denominada *RGL5* ya que se consiguen los mejores resultados utilizando como materia prima glicerina pura ($X_{\text{glicerina}} = 0,6542$). Por lo que alrededor de estas condiciones (relación molar acetato de metilo:glicerina 14,5:1, $T=50^{\circ}\text{C}$, catalizador=0,5% en peso) se llevó a cabo el estudio preliminar de la reacción. En todo caso, el uso de tan pequeña cantidad de catalizador podría ser la causa de la baja conversión de la glicerina. Por esta razón, se decidió que en las pruebas realizadas para el estudio preliminar de la reacción se aumentase la cantidad de catalizador.

Además, se realizó una prueba (*RGL6*) con glicerina de procedente del proceso de producción de biodiésel, y sin depurar, obteniendo resultados muy favorables. En consecuencia, se pensó que dicha reacción funciona para glicerina usada, por lo que en el siguiente estudio se realizaron una serie de pruebas para corroborarlo.

5.2 Método analítico

5.2.1 Puesta en marcha

Previamente al estudio del método analítico, se suponía que en dicho cromatógrafo de gases no se podía detectar glicerina, ya que se descompone parcialmente en el inyector. Se realizaron diferentes pruebas, observándose que al disminuir suficientemente la concentración de la misma en la entrada del

cromatógrafo, la degradación de la glicerina no era tan elevada y obteniéndose, además en todas las pruebas. En el anexo VI (figura A-VI.1) se presenta el resultado de un análisis cromatográfico de glicerina. Asimismo, se obtienen cromatogramas donde se aprecia una buena separación tanto para la glicerina como para sus derivados, como se muestra en la figura 5.1. Según el orden de elución, aparecen los compuestos en sentido creciente de apolaridad: glicerina, monoacetina, triacetina y, por último, diacetina.

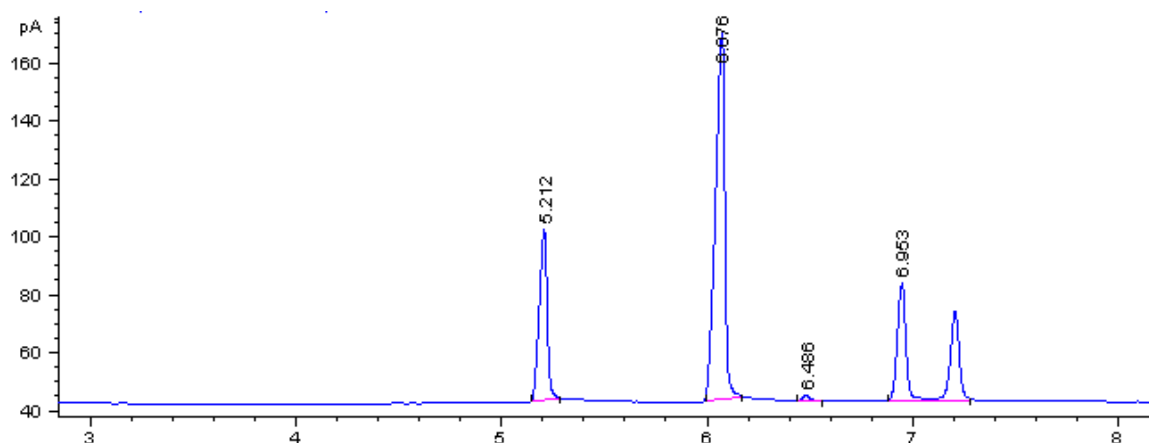


Figura 5.1 Separación de los compuestos mediante el análisis cromatográfico

La puesta en marcha del método ha tenido gran importancia para el desarrollo de este estudio, ya que era indispensable obtener un método de cuantificación para poder analizar los resultados.

5.2.2 Comprobación del método

Cuando se realiza la puesta en marcha de un nuevo método, en este caso un método analítico, se tiene que llevar a cabo la comprobación del mismo para verificar que el método es correcto para dicho fin.

Se adiciona el punto correspondiente a la gráfica de calibración de cada compuesto para comprobar que los puntos pertenecen al ajuste realizado, de forma que se pueda constatar la fiabilidad del método.

En el caso de la recta de calibrado de la glicerina, se muestra en la figura 5.2 dicha comprobación del método, donde la regresión del ajuste lineal tiene un valor de 0,99877. Las calibraciones de los acetatos de glicerina se muestran en las figuras A.VI.2 y A-VI.3, que pertenecen al anexo VI.

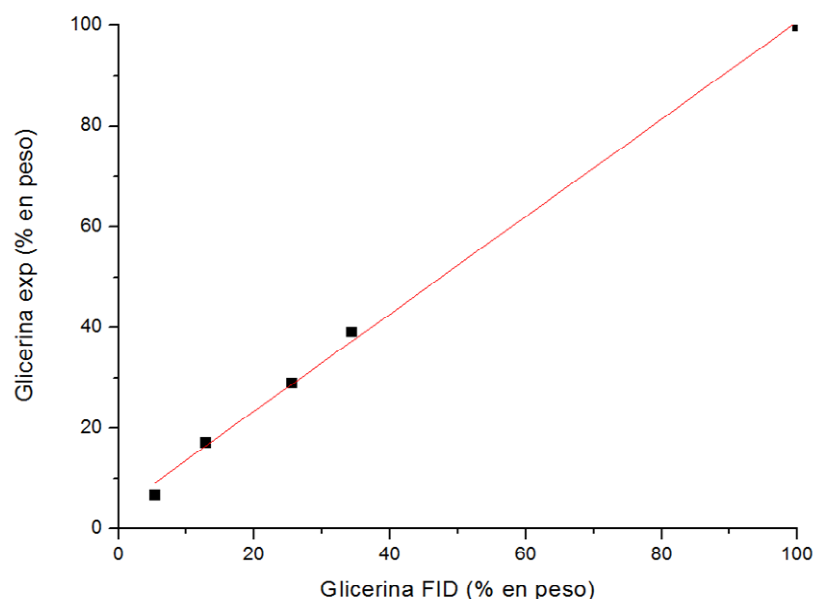


Figura 5.2 Comprobación de la recta de calibración de la glicerina

Para demostrar que, además de la comprobación del funcionamiento del método, éste también es reproducible, se realiza un nuevo análisis cromatográfico para verificar la repetibilidad de la muestra empleada en la comprobación. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1. De esta manera, se observa que los resultados son reproducibles.

Tabla 5.1 Datos para la mezcla para comprobar la repetibilidad del método

% composición de muestras experimentales			% áreas de los picos, según el FID		
Glicerina _{exp}	TAG _{exp}	MAG+DAG _{exp}	Glicerina _{FID}	TAG _{FID}	MAG+DAG _{FID}
25,063	2,49	72,447	20,126	26,215	53,659
			19,996	26,490	53,514
		Desv.estándar :	0,0919	0,1945	0,1025
		Varianza :	0,0085	0,0378	0,0105

Por tanto, se concluye que se ha puesto en marcha y comprobado un método para la cuantificación de la glicerina y mono- y diacetina conjuntamente, y que además, se obtienen resultados favorables en cuanto a la reproducibilidad del mismo.

5.3 Estudio preliminar de la reacción

El estudio preliminar se emplea habitualmente cuando se desea realizar un estudio mediante diseño de experimentos (DoE). Para encontrar la zona inicial de

estudio para el DoE resulta necesario hacer una serie de pruebas que nos permitan acercarnos a la zona más interesante.

Se denominan *condiciones estándar* a las derivadas según los resultados de las pruebas iniciales. Dichas condiciones son las siguientes:

- ✓ Relación molar acetato de metilo:glicerina = 10:1
- ✓ Temperatura = 50°C
- ✓ Tiempo de reacción = 6 h
- ✓ 1% en peso de catalizador (KOH) respecto a la glicerina

Las pruebas realizadas para estudiar los parámetros claves de la reacción y la conversión de glicerina obtenida en cada caso se muestran en tabla A-VI.2 (anexo VI). Los resultados y las conclusiones que derivan de las mismas se explican detalladamente en el anexo VI. Para analizar las distintas influencias se estudia la conversión de la glicerina en función de dichas variables.

5.3.1 Estudio de la repetibilidad de la reacción

El objetivo de este estudio es determinar si los resultados de la reacción son reproducibles y en qué medida. Para ello, se realizaron pruebas en las mismas condiciones y se compararon los resultados obtenidos del análisis cromatográfico.

La conversión obtenida de glicerina en cada caso se muestra en la tabla 5.2; con dicho parámetro se comprueba la repetibilidad de la reacción.

Tabla 5.2 Resultados para determinar la repetibilidad de la reacción

REPETIBILIDAD					
Reacciones	Condiciones	X gly	Media aritm.	Desv. Estándar	Varianza
P1	Estándar	0,8732	0,8608	0,02765	0,00076
P2	con	0,8292			
P3	t = 6h	0,8802			
P18	Estándar con	0,7613	0,7381	0,03287	0,00108
P19	t = 3h	0,7148			
P16	Estándar con	0,7364	0,8032	0,09436	0,00890
P17	t = 1h	0,8699			

Los resultados de este estudio muestran una alta repetibilidad en la conversión de la glicerina obtenida para cada prueba en condiciones idénticas. En base a dichos resultados, se determina que a pesar de que la instalación no cuenta con un

sistema de control de temperatura, los resultados de la reacción son considerablemente reproducibles.

5.3.2 Estudio de la evolución con el tiempo

Para estudiar la evolución de la reacción con el tiempo se tienen en cuenta los resultados que se han presentado anteriormente en la tabla 5.2. Estas pruebas muestran las conversiones alcanzadas cuando la reacción se lleva a cabo durante 1h, 3h y 6h. La conversión a 3h disminuye ligeramente con respecto a la de 1h, tal y como se observa gráficamente en la figura A-VI.4 (anexo VI).

Por este motivo, se decidió estudiar la reacción realizando un experimento de larga duración. Los resultados de la conversión de glicerina en el transcurso del tiempo se muestran, en tanto por uno, en la figura 5.2.

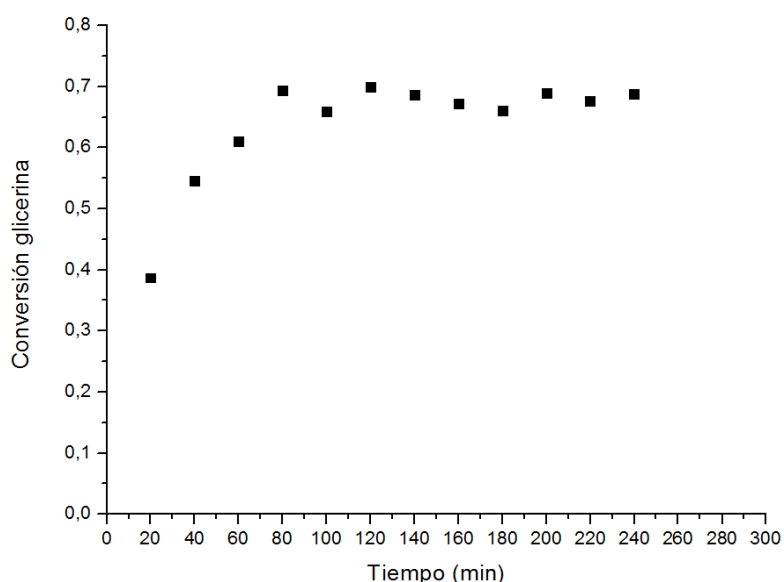


Figura 5.2 Seguimiento de la reacción en condiciones estándar con $t=4h$

Para desarrollar este estudio de seguimiento continuo (*prueba P13*), se realizan análisis cromatográficos del contenido del reactor cada veinte minutos durante cuatro horas de reacción. En este caso se ha sustituido el reactor por un matraz con salida lateral para poder coger una pequeña cantidad de muestra en cada intervalo de tiempo. Se realizaron modificaciones en el método de análisis del FID de forma que se disminuyera la duración de cada análisis cromatográfico para poder realizarlos dentro del periodo de estudio de veinte minutos. Por ello, se finalizó el método tras la primera rampa de temperatura (duración=14 minutos) ya que todos los compuestos ya han sido eluidos por la columna del cromatógrafo

y detectados por el FID. De esta manera, la muestra se analiza cromatográficamente bajo las mismas condiciones.

Tras este estudio se observan ciertas diferencias con el estudio de la influencia del tiempo. Las disparidades pueden deberse a errores de manipulación, o bien a problemas en el método analítico. No obstante, el seguimiento continuo de la reacción con el tiempo indica que la reacción evoluciona como era de esperar, ya que la gráfica obtenida muestra la evolución típica de una reacción.

La conversión máxima alcanzada con la variación del tiempo es la obtenida en condiciones estándar (86,08% en 6[h]).

5.3.3 Estudio de la evolución con la temperatura

Por lo que se refiere a la influencia de la temperatura en la conversión, ésta aumentó con la temperatura hasta llegar a un máximo (temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición). A partir de esa temperatura, un aumento en dicha variable conlleva una disminución progresiva en la conversión de la glicerina. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A-VI.4 (anexo VI). Se observa en la figura 5.3 que el máximo de conversión de glicerina se corresponde con una temperatura de reacción de 50°C.

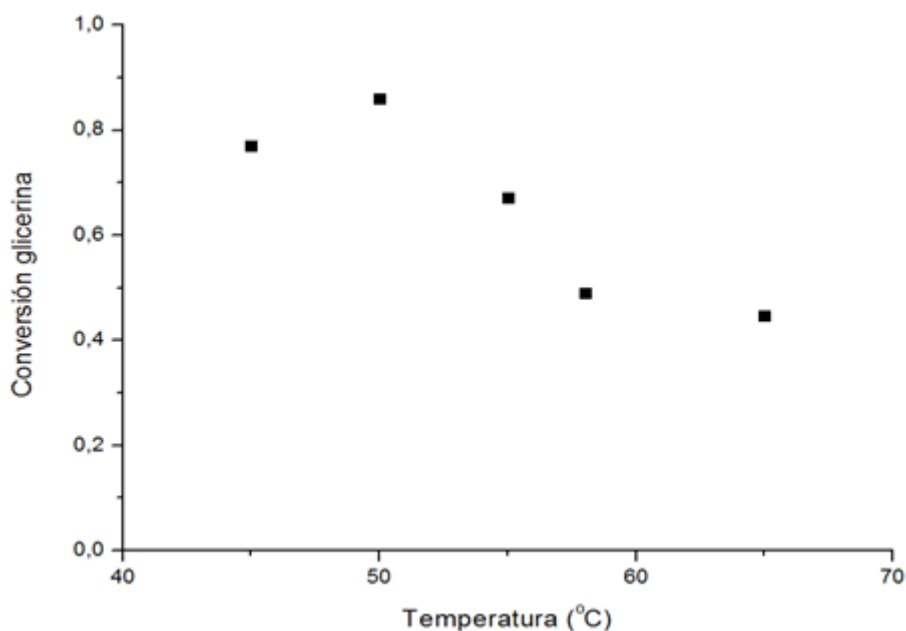


Figura 5.3 Evolución de la conversión en función de la temperatura

5.3.4 Estudio de la evolución con la relación molar

La relación molar en condiciones estequiométricas de acetato de metilo:glicerina es de 3:1. Según los resultados obtenidos recogidos en la tabla 5.3, cuanto mayor es la relación molar con la que se lleva a cabo la reacción, mayor es el desplazamiento de la misma hacia la obtención de los productos (acetatos de glicerina). En la figura A-VI.5 (anexo VI) se muestra gráficamente dichos resultados.

Tabla 5.3 Resultados del estudio de la evolución con la relación molar

Reacciones	Rel. Molar	X gly
P1,P2,P3	14,5 : 1	0,8606
P21	9 : 1	0,5320
P20	6 : 1	0,4541

En este caso, se considera que la relación molar determinada en las condiciones estándar es adecuada ya que las conversiones obtenidas en dichas pruebas son relativamente altas en comparación con el resto de experimentos.

5.3.5 Pruebas realizadas con glicerina de proceso

El objetivo de este estudio es comprobar que no sólo es posible llevar a cabo la reacción con glicerina pura, sino que se puede emplear glicerina coproducto de la producción de biodiésel.

Se realizan dos experimentos en condiciones estándar exceptuando la relación molar, por observar el efecto en la conversión de una de las variables de estudio. Las conversiones alcanzadas en la reacción cuando se lleva a cabo con glicerina cruda son ligeramente superiores a las de glicerina pura en las mismas condiciones, como se muestra en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Resultados de conversión con glicerina bruta

Reacciones	Rel. Molar	X gly
P22	12 : 1	0,6929
P23	6 : 1	0,5536

Con los resultados obtenidos se comprueba que es posible llevar a cabo la reacción empleando como materia prima el subproducto de la producción de biodiésel. Debido a que actualmente posee un bajo valor en el mercado, se conseguiría una mayor rentabilidad económica al obtener una mezcla de compuestos más valiosos. Es importante destacar que no ha sido necesario añadir

catalizador a dicha reacción debido a que la glicerina de proceso ya contiene catalizador por sí misma. Esto es debido a que tras el proceso de producción de biodiésel, la fase glicerínica contiene el catalizador empleado en dicha producción, que comúnmente es el mismo (hidróxido de potasio). Por ello no sería necesario añadir catalizador, o no tanto como sería necesario si no lo tuviera.

5.4 Comprobación del uso como aditivo para la mejora de las propiedades frías

Las muestras analizadas están preparadas con biodiésel de oliva, de girasol y de colza. Primeramente se analizaron las propiedades de cada tipo de biodiésel sin aditivar, obteniendo así los valores de referencia para observar si existen variaciones de las propiedades frías como consecuencia de los aditivos.

En estos experimentos no sólo se ha estudiado el efecto de los acetatos de glicerina obtenidos en la reacción de glicerina con acetato de metilo. También se realizan pruebas empleando triacetina y diacetina comercial, ésta última contiene cierta cantidad de monoacetina.

Para que se considere que una propiedad fría ha mejorado considerablemente la variación tiene que ser mayor de 4 ó 5°C. Un cambio de temperatura menor puede deberse a errores de experimentación a la hora de realizar las medidas.

Se denomina *Mezcla Lucía* a la mezcla de acetatos de glicerina obtenidos tras la reacción de transesterificación de la glicerina. Dicha mezcla contiene mono- y diacetina mayoritariamente.

Los resultados obtenidos se muestran en el anexo VI. Cabe destacar que la influencia más notable se observa en la variación del POFF para el caso del biodiésel de oliva con diacetina (DAG) como aditivo. El descenso de 6°C en dicha propiedad se muestra en la tabla 5.5, siendo el único parámetro mejorado.

Tabla 5.5 Resultados obtenidos para el biodiésel procedente de aceite de oliva

Biodiésel de oliva						
Muestra	%DAG	%TAG	%Mezcla Lucía	CP [°C]	PP [°C]	POFF [°C]
B8	-	-	-	1	-7	-2
B34	1	-	-	1	-7	-8
B35	3,5	-	-	1	-7	-8
B36	5	-	-	1	-7	-8
B9	-	1	-	0	-8,5	-3
B10	-	3,5	-	1	-8	-2
B11	-	5	-	1	-8	-3
B12	-	-	1	1	-7	-4
B13	-	-	3,5	0	-7	-1
B14	-	-	5	0	-7	-3

Este efecto no se observa tan apreciable en el biodiésel de girasol, mientras que en el biodiésel de colza no existe variación alguna. Este hecho se debe a la diferente composición de los mismos.

La composición de los diferentes tipos de biodiésel afecta claramente al efecto que los aditivos tienen en los mismos. Este hecho ha sido constatado por productores de biodiésel y de aditivos, y constituye actualmente una línea de estudio en el campo profesional y académico.

El uso de materias primas de alto contenido en ácidos saturados, cuyo precio es menor en el mercado, tiene como problema las propiedades frías. La utilización de aditivos es necesaria, pero resultaría muy útil conocer cómo funcionan los aditivos en base a la composición de los distintos tipos de biodiésel o de los aceites de partida.

En este contexto, Park JK y col.[38] han encontrado una fuerte relación positiva entre el POFF y el contenido de ácido palmítico así como una fuerte relación negativa con la fracción total del contenido de ácido graso insaturado en distintos tipos de biodiésel. No obstante es necesario continuar dicho estudio para la conocer cuál es dicha correlación entre ambos.

En la figura 5.4 se puede observar una tendencia lineal entre la cantidad de tripalmitico y la variación obtenida en el POFF para el caso de la DAG comercial en las pruebas realizadas.

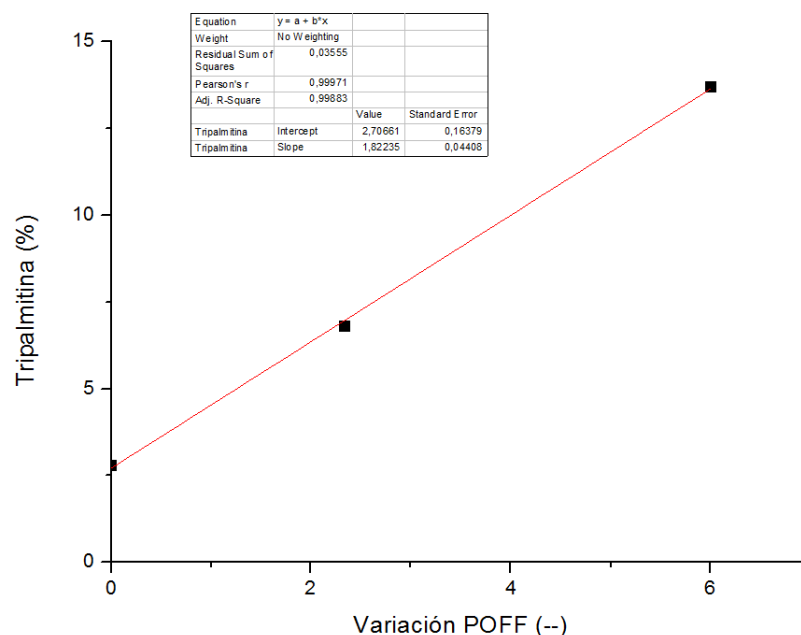


Figura 5.4 Relación entre % de tripalmitico en los distintos tipos de biodiésel con DAG comercial con respecto a la variación de POFF obtenida

Uno de los resultados más interesantes en cuanto a este estudio es la relación observada en la figura 5.4. En base a este resultado, se podrá continuar el estudio con el objetivo de conocer si es posible disminuir en mayor proporción el POFF para mayores cantidades de tripalmitina en el biodiésel. El aceite de palma posee un alto porcentaje de ácido palmítico en su composición (alrededor del 45,1% en peso) por lo que, se podría emplear biodiésel de este tipo de aceite, entre otros, para continuar el estudio.

Asimismo, se ha iniciado actualmente una línea de investigación en el grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) en la cual se buscarán estos efectos mediante el uso de análisis termogravimétricos para determinar los puntos de congelación y la estabilidad a la oxidación de diferentes tipos de biodiésel con aditivos y se buscarán relaciones como la observada en la figura 5.4.

6 CONCLUSIONES

De la realización del presente proyecto se extraen una serie de conclusiones que se enumeran a continuación:

- 1) Se ha conseguido llevar a cabo la reacción de glicerina con acetato de metilo en condiciones suaves para obtener acetatos de glicerina (monoacetina, diacetina y triacetina).
- 2) Se ha obtenido una zona de estudio tras un estudio preliminar donde se conoce la influencia de las variables analizadas (tiempo, temperatura y relación molar acetato de metilo: glicerina). Asimismo, se ha observado que la reacción para la obtención de acetatos de glicerina se puede realizar utilizando glicerina de proceso, obteniendo resultados semejantes a los obtenidos con glicerina pura.

Gracias a este resultado se ha iniciado con éxito un estudio mediante diseño de experimentos (DoE) de la reacción de glicerina cruda de proceso que permitirá determinar con exactitud el comportamiento de la reacción en base a las tres variables estudiadas.

- 3) Del estudio del uso de derivados de la glicerina como aditivos del biodiésel no se aprecian mejoras en las propiedades frías. Solamente en el caso de aditivar con diacetina comercial, el POFF se ve ligeramente disminuido y dependiendo del tipo de biodiésel.

La mejora producida en el POFF aún en el caso más considerable con el biodiésel de oliva no es suficiente como para considerar que la diacetina pueda tener un uso como aditivo. Se puede obtener mayores beneficios de este compuesto por otras vías de utilización. No obstante, aunque no se mejoren las propiedades frías los acetatos de glicerina siguen siendo productos de mayor valor añadido que la glicerina. Por lo que el estudio de la reacción mantiene su importancia.

- 4) Se ha realizado la puesta a punto de un método analítico para la determinación cuantitativa de glicerina y acetatos de glicerina en mezclas. Debido a que una parte importante del presente proyecto se ha basado en la cuantificación de la composición de las mezclas, la puesta en marcha del método ha sido de gran ayuda.

7 TRABAJOS FUTUROS

A raíz de los resultados obtenidos tras el estudio elaborado surgen una serie de trabajos a realizar en el futuro:

- ✓ Mejora del método analítico.
- ✓ Mejora del control de temperatura de la reacción de obtención de acetatos de glicerina.
- ✓ En base a los resultados obtenidos del estudio preliminar, emplear la zona de estudio más favorable para realizar un diseño de experimentos de la reacción.
- ✓ Ampliar el estudio de influencia sobre las propiedades frías, a biodiésel de grasas y aceites usados.
- ✓ Estudio de la influencia de la composición de los aceites en el efecto de los aditivos mediante TGA (análisis gravimétrico).

BIBLIOGRAFÍA

1. Singh, S.P. and D. Singh, Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. 14(1): p. 200-216.
2. Zhang, B., et al., Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(13): p. 2367-2373.
3. Valliyappan, T., N.N. Bakhshi, and A.K. Dalai, Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. *Bioresource Technology*, 2008. 99(10): p. 4476-4483.
4. Yan, S., S.O. Salley, and K.Y. Simon Ng, Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2009. 353(2): p. 203-212.
5. Gui, M.M., K.T. Lee, and S. Bhatia, Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009. 49(2): p. 286-292.
6. Isayama, Y. and S. Saka, Biodiesel production by supercritical process with crude bio-methanol prepared by wood gasification. *Bioresource Technology*, 2008. 99(11): p. 4775-4779.
7. Balaraju, M., et al., Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Processing Technology*, 2010. 91(2): p. 249-253.
8. Liao, X., et al., Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology*, 2009. 90(7-8): p. 988-993.
9. Galan, M.-I., et al., From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. *Bioresource Technology*, 2009. 100(15): p. 3775-3778.

10. Saka, S., et al., New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. *Fuel*, 2009. In Press, Corrected Proof.
11. Saka, S. and Y. Isayama, A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, 2009. 88(7): p. 1307-1313.
12. Delgado Puche, J., Procedimiento para producir combustibles biodiesel con propiedades mejoradas a baja temperatura. 2004.
13. Vicente G., A.J., Biodiesel; Una alternativa real al gasoleo mineral., in *Ingeniería Química*. 2001.
14. Ongallo, E.G., M.J.B. Acebal, and J.X. Bernat., Planta de biodiésel de Elda (Alicante). Producción a partir de aceites vegetales. 2007.
15. EurObserver, Biofuels Barometer 2010. nº 198.
16. ASTM, A.D.-b., Standard Specification for BIODIESEL Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
17. Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. 10(3): p. 248-268.
18. European Biodiesel Board, E. 2003-2009: Bruselas, Bélgica.
19. García Camas J. M., G.L.J.A., Biocarburantes líquidos: Biodiésel y Bioetanol. Comunidad de Madrid, 2006, Informe de vigilancia tecnológica.
20. Yuan, W., A.C. Hansen, and Q. Zhang, Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. *Transactions of the Asae*, 2003. 46(6): p. 1487-1493.
21. Vicente, G., M. Martínez, and J. Aracil, Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource Technology*, 2007. 98(9): p. 1724-1733.
22. Gonçalves, V.L.C., et al., Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today*. 133-135: p. 673-677.

23. París, M.A., Tratamiento de glicerina cruda en agua supercrítica para la producción de metanol reutilizable en plantas de biodiésel. 2008-2011, Centro Tecnológico I+D+i ACCIONA: Madrid.
24. Patil, P.D., et al., Optimization of direct conversion of wet algae to biodiesel under supercritical methanol conditions. *Bioresource Technology*, 2011. 102(1): p. 118-122.
25. Stuart A. Scott, M.P.D., John S. Dennis, Irmtraud Horst, Christopher J. Howe, David J. Lea-Smith and Alison G. Smith, Biodiesel from algae: challenges and prospects. *Current Opinion in Biotechnology*,, 2010. 21:277–286.
26. Ramos, M.J., et al., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 2009. 100(1): p. 261-268.
27. Jorgelina, C., *Cynara cardunculus* as an alternative crop for biodiesel production. Universitat Rovira I Virgili: Tarragona, 2007.
28. Sendzikiene, E., et al., Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2004. 106(12): p. 831-836.
29. Tan, K.T., et al., An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010. 53(1-3): p. 82-87.
30. Wen, D., H. Jiang, and K. Zhang, Supercritical fluids technology for clean biofuel production. *Progress in Natural Science*, 2009. 19(3): p. 273-284.
31. Casas, A., M.J. Ramos, and Á. Pérez, New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, 2011. 35(5): p. 1702-1709.
32. Zhang, Y., et al., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 2003. 89(1): p. 1-16.
33. Rahmat, N., A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. 14(3): p. 987-1000.

34. M. Pagliaro, M.R., The future of glycerol: New usages for a versatile raw material. RSC Green Chemistry Series. 2008.
35. Arno Behr, J.E., Ken Irawadi, Julia Leschinski, Falk Lindner, Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. 2007.
36. Garcia, E., et al., New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. Energy & Fuels, 2008. 22(6): p. 4274-4280.
37. Ramadhas, A.S., S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel, 2005. 84(4): p. 335-340.
38. Park JY, K.D., Lee JP, Park SC, Kim YJ, Lee J-S, Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. Bioresource Technology, 2007.
39. (PNPB), P.N.d.P.y.u.d.b., B. Ministerio del Desarrollo Agrario, Editor. 2004.
40. Anexo III Especificaciones del gasóleo de automoción, in Real Decreto 1088/2010
41. Ma, F. and M.A. Hanna, Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 1999. 70(1): p. 1-15.
42. Shahid, E.M. and Y. Jamal, A review of biodiesel as vehicular fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. 12(9): p. 2484-2494.
43. (CITME), C.p.l.l.y.T.d.l.T.y.d.C.C.y.e.C.d.l.e.T.M.y.E., Informe de Vigilancia Tecnológica "Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol". 2006. 125.
44. Rodríguez, M.G., Comparación de modelos predictivos de propiedades del biodiésel. Aplicación a la simulación de una planta de producción., in Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. 2008, Centro Politécnico Superior: Zaragoza.
45. J. Manuel, J.G., Biocarburantes Líquidos; Biodiesel y Bioetanol. Universidad Rey Juan Carlos. 2006.
46. Protocolo de Kyoto de la convencion marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climatico. 1998.
47. Skoog, ed. Análisis Instrumental, ed. McGraw-Hill.

48. Ministerio de Industria, T.y.C.I.
49. APPA, B.n.I., La hora de la verdad: Biodiesel y bioetanol, dos carburantes de largo recorrido. Del campo al depósito, 2005.
50. Larosa, R.J., Proceso para la producción de Biodiesel; Refinación de la glicerina. 2005.
51. Associations, E.B.F., ePure: European renewable ethanol. 2010: Bruselas (Bélgica).
52. Renovables), A.A.d.P.d.E., El 75% de las plantas españolas de biodiésel están paradas, mientras una avalancha de importaciones argentinas inunda el mercado. 2010.
53. Kleinová, A., et al., Cold Flow Properties of Fatty Esters. Process Safety and Environmental Protection, 2007. 85(5): p. 390-395.
54. The Great Global Warming Swindle.
55. Guggenheim, D., An Inconvenient Truth. 2006.
56. Zappi Mark, H.R., A review of the Engineering aspects of the Biodiesel Industry. 2003, Mississippi State University.
57. L.C. Meher, N.M., Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2004: p. 1-21.
58. Algas, B.N.d., BNA integrado en el Centro de Biotecnología Marina de la ULPGC y en colaboración con el CSIC. 2001: Taliarte (Las Palmas de Gran Canaria).
59. Mittelbach, M. and B. Trathnigg, Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil. Fett Wissenschaft Technologie-Fat Science Technology, 1990. 92(4): p. 145-148.
60. Zheng, S., et al., Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. Biomass and Bioenergy, 2006. 30(3): p. 267-272.
61. Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil. Journal of the American Oil Chemists Society, 1986. 63(10): p. 1375-1380.

62. Kumar Tiwari, A., A. Kumar, and H. Raheman, Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, 2007. 31(8): p. 569-575.
63. Wang, Y., P.L.S. Ou, and Z. Zhang, Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management*, 2007. 48(1): p. 184-188.
64. Saleh, J., M.A. Dubé, and A.Y. Tremblay, Effect of Soap, Methanol, and Water on Glycerol Particle Size in Biodiesel Purification. *Energy & Fuels*, 2010. 24(11): p. 6179-6186.
65. H. Nabeshima, K.I., JP patent 276787 (1995).
66. Hofmann, P., DE patent 3512497 (1985).
67. S. Nomura, T.H., JP patent 203429 (1995).
68. A. W. Lipkowski, J.K., N. Walisiewicz-Niedbalska, *Pol. Chemik* 58 (2005) 238.
69. Tan, K.T., K.T. Lee, and A.R. Mohamed, A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 2010. 101(3): p. 965-969.
70. Lusilla Humbría, D., Determinación del punto de enturbiamiento y punto de congelación de muestras de biodiésel. Puesta en marcha y optimización del equipo instrumental necesario, in *Grupo de Procesos Termoquímicos. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. 2009/2010, Universidad de Zaragoza.* p. 32-37.
71. Smith, P.C., et al., Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy*. 35(6): p. 1145-1151.